

UKLANJANJE JONA Pb^{2+} IZ VODNIH RASTVORA POMOĆU MODIFIKOVANE HIDROČAĐI ISKORIŠĆENOG SUPSTRATA GLJIVA

Marija Kojić¹, Slavica Porobić¹, Đurica Katnić¹, Biljana Sikirić³, Antonije Onjia², Milena Marinović-Cincović¹

¹Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11 001 Beograd, Srbija, milena@vin.bg.ac.rs

²Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11 000 Beograd, Srbija

³Institut za zemljište, Teodora Drajzera 7, 11000 Beograd, Srbija, marija.kojic@vin.bg.ac.rs

SAŽETAK

U ovom istraživanju je korišćena hemijski aktivirana hidročađ iskorišćenog supstrata gljiva radi ispitivanja njegove potencijalne primene kao sorbenta, u cilju uklanjanja Pb^{2+} iz vodenih rastvora. Hidročađ je pripremana u hidrotermalnom reaktoru na temperaturi od 200°C, a nakon toga hemijski modifikovana pomoću $CaCl_2$. Strukturna analiza iskorišćenog supstrata i modifikovane hidročađi vršena je pomoću SEM analize. Na osnovu ove analize je uočeno povećanje poroznosti materijala nakon hidrotermalne karbonizacije. Povećanje adsorpcionog kapaciteta modifikovane hidročađi u odnosu na iskorišćeni supstrat se objašnjava formiranjem pora na površini ugljeničnog materijala, ali i prisustvom $CaCl_2$, koji može imati značajnu ulogu prilikom uklanjanja Pb^{2+} iz vodenih rastvora. Na osnovu dobijenih rezultata primećeno je da se tokom procesa adsorpcije oslobađaju joni Ca^{2+} iz sorbenta, dok se na njihovo mesto vezuju joni Pb^{2+} . Rezultati su pokazali da se procesom hidrotermalne karbonizacije dobija novi, ekološki prihvatljiv materijal, koji se može koristiti kao sorbent teških metala u cilju prečišćavanja otpadnih voda.

Ključne riječi: iskorišćeni supstrat gljiva, hidročađ, fizičko-hemijska modifikacija, uklanjanje Pb^{2+} .

UVOD

Ubrzan rast populacije, industrijalizacije i poljoprivredne aktivnosti uticali su na zagađenje vode teškim metalima (Cheng, Zhang, Guoa, Jiang, & Li, 2015). S obzirom da su teški metali vrlo toksični i nisu razgrađivi, njihovo prisustvo u vodama ima negativne efekte na životnu sredinu. Elementi kao što su Cu, Zn, Mn, Fe, Ni i Co smatraju se neophodnim za funkcionisanje živih organizama ali su toksični u višim koncentracijama, dok Cd, Hg, Ag, Se i Pb mogu biti izuzetno toksični (Mohan, Singh, Sarswat, Steele, & Pittman, 2015). Olovo je jedan od najotrovnijih teških metala. Ovaj metal u prirodu najčešće dospeva putem otpadnih voda iz rudnika i flotacije, ali takođe i usled nekontrolisanog ispuštanja otpadnih voda iz industrijskih postrojenja (Deng et al., 2020). Olovo ispoljava toksične efekte na sve žive organizme. U ljudski organizam može dospeti putem ishrane, vode i vazduha. Ukoliko se nađe u ljudskom organizmu, ovaj metal se vezuje za crvena krvna zrnca i transportuje se u sve delove organizma narušavajući zdravlje čoveka (Guyo, Mhonyera, & Moyo, 2015). Što se tiče vodene sredine, olovo najpre ima tendenciju da se veže za sediment, ali pri niskim pH vrednostima ima tendenciju da se akumulira u vodenim organizmima. Kako bi se izbegli negativni uticaji teških metala na zdravlje živih organizama, potrebno je industrijske otpadne vode prečistiti i reciklirati odgovarajućim metodama.

Poslednjih godina koriste se razne konvencionalne metode prečišćavanja otpadnih voda, kao što su: taloženje, razmena jona, adsorpcija, elektrohemijiski procesi i membranski procesi (Elaiqwu, Rocher, Kyriakou, & Greenway, 2014). Adsorpcija u odnosu na druge metode je najčešće korišćena metoda jer se pokazala kao efikasna, ekološki prihvatljiva i ekonomična (Xu et al., 2013). Poslednjih godina akcenat je stavljen na upotrebu otpadne biomase u svrhu uklanjanja

teških metala iz vodene sredine. Biosorbenti su najčešće nusproizvodi poljoprivrede, koji su lako dostupni. Karakteriše ih visoka efikasnost i sposobnosti uklanjanja organskih i neorganskih zagađivača iz vodene sredine. U poslednje vreme istraživači su otišli korak dalje i sintetisali novi ekološki prihvatljiv ugljenični materijal, hidročađ, koji se dobija hidrotermalnom karbonizacijom. Petrović i sar. (2016) navode da hidročađ ima znatno veći adsorpcioni kapacitet od sirove biomase, što se objašnjava prisustvom kisoničnih funkcionalnih grupa i većom poroznom strukturom.

Hidrotermalna karbonizacija (HTC) je termohemijska metoda koja može konvertovati različite vrste organskih otpadnih materijala u funkcionalne proizvode sa minimalnim zagađenjem životne sredine (Danso-Boateng et al., 2013). HTC se odvija u vodi kao reakcionom medijumu, na temperaturama (180–260 °C) i autogenom pritisku (Funke & Ziegler, 2010). Glavni proizvodi HTC-a su: hidročađ i procesna voda. Na stepen karbonizacije otpadnih organskih materija utiču procesni parametri kao što su pritisak, temperatura, reakciono vreme i odnos biomase i vode (Tondl, Hammere, Pfeifer, Pum, 2020). Do sada HTC je razmatrana u razne svrhe, kao što su kataliza, adsorpcija, gorivo, elektrohemija, nanostrukturni materijali itd.

Petrović i sar. (2016) su ispitivali proces uklanjanja jona Pb^{2+} iz vodenog rastvora pomoću hidročađi koja je hemijski modifikovana KOH. Otkrili su da KOH modifikovana hidročađ pokazuje adsorpcioni kapacitet Pb^{2+} od 137 mg g^{-1} .

U ovom istraživanju biće prikazana hidrotermalna konverzija iskorišćenog supstrata gljiva u cilju dobijanja potencijalnog sorbenta za uklanjanje jona Pb^{2+} , zatim će se izvršiti hemijska modifikacija pomoću $CaCl_2$ radi poboljšanja adsorpcionog kapaciteta dobijene čađi. Takođe, vršiće se strukturna karakterizacija iskorišćenog supstrata gljiva, hidročađi i hemijski modifikovane hidročađi SEM analizom, kako bi se utvrdila veza između strukturnih promena korišćenog materijala nakon karbonizacije i dobijenih adsorpcionih kapaciteta.

MATERIJAL I METODE RADA

Materijal

Iskorišćeni supstrat gljiva (SMS) je dobijen od lokalne industrije za gajenje gljiva u blizini Beograda. Supstrat je sačinjen od sledećih komponentata: pšenične slame, konjskog stajnjaka i gipsa.

Priprema uzorka

HTC je vršena u autoklavu, čija je zapremine 250 ml (Carl Roth, Model II), na temperaturi od 200 °C sa reakcionim vremenom od 1 h. Smeša za HTC je napravljena tako što je 10 g iskorišćenog supstrata gljiva pomešano sa 150 ml dejonizovane vode, zatim je održavan na temperaturi od 200°C 60 min, a potom hlađen do sobne temperature. Na kraju je dobijena hidročađ (HC) koja je ispirana dejonizovanom vodom i sušena 24 h na 105°C.

Hemijska modifikacija hidročađi

Hemijska modifikacija dobijene hidročađi je vršena pomoću 20 % $CaCl_2$ tako što je 24 g hidročađi mešano tokom 3 h sa 300 mL 20 % $CaCl_2$ rastvora. Smeša hidročađi i rastvora soli je filtrirana i sušena na 60 °C tokom 24 h. Aktivirana hidročađ je obeležena kao Ca-HC.

Karakterizacija

Ispitivanje površinske morfologije materijala pre i nakon karbonizacije izvršeno je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Uzorci su pre analize napareni tankim provodnim slojem zlata. Ispitivani uzorci su snimani na SEM uređaju tipa JEOL JSM-6610.

Adsorpcioni eksperiment

Osnovni rastvori od 100 i 200 mg L^{-1} Pb^{2+} je pripremljen rastvaranjem $Pb(NO_3)_2$. Za adsorpcioni eksperiment, 0,050 g hidročađi (HC) i hemijski modifikovane hidročađi (Ca-HC) je pomešano sa 50 mL Pb^{2+} rastvora. Uzorci su mučkani 120 min, pri brzini od 250 ob min^{-1} . Nakon toga je smeša filtrirana. Sadržaj Pb^{2+} u filtratu određivan je atomskom adsorpcionom spektroskopijom (Perkin Elmer, AAS Analyst 300).

Adsorpcioni kapacitet Q (mg g^{-1}) izračunat je prema sledećoj formuli:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

gde je V , zapremina rastvora Pb^{2+} , m je količina adsorbenta (g); C_0 i C_e su početne i ravnotežne koncentracije Pb^{2+} jona (mg L^{-1}).

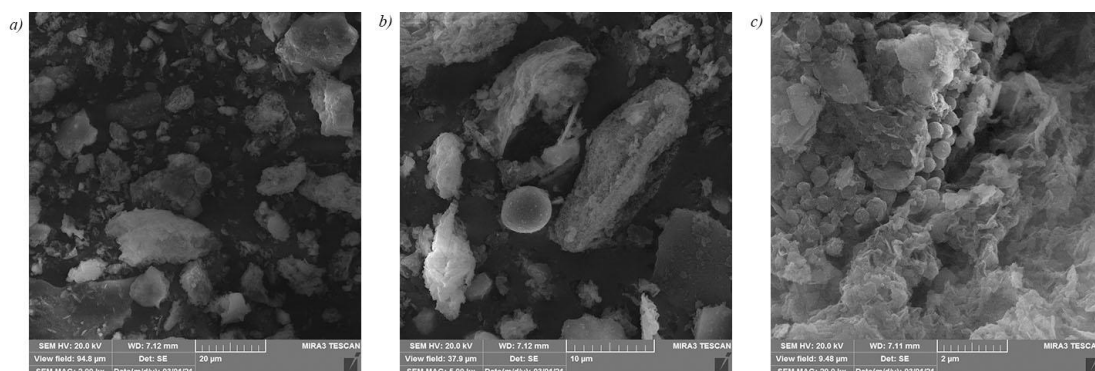
Jonska izmena

U cilju određivanja jonske izmene, HC i Ca-HC su mešani 120 min (250 ob min^{-1}) sa Pb^{2+} rastvorom koncentracije od 100 mg L^{-1} . Zatim je suspenzija filtrirana i koncentracija Ca^{2+} je određivana je atomskom apsorpcionom spektroskopijom (Perkin Elmer, AAS Analyst 300).

REZULTATI I DISKUSIJA

SEM analiza

SEM analiza je korišćen za ispitivanje površinske morfologije SMS, HC i Ca-HC. Može se primetiti (Slika 1. (b)) da je na površini HC formirana sfera, što potiče od degradacije celuloznih vlakana tokom HTC procesa (Sevilla, Maciá-Agulló, & Fuertes, 2011). Doatno, uočeno je sa Slike 1. (b, c) da HC i Ca-HC pokazuju poroznu strukturu, sa neorganizovanim strukturnim pukotinama. Kako navode Petrović i sar. (2016), formiranje pora na površini hidročađi može biti korisno ukoliko se ovaj materijal koristi kao sorbent teških metala iz vodenih rastvora, zato što pore olakšavaju unutrašnju difuziju jona metala iz vodenih ratvora.



Slika 1. SEM mikrografije uzoraka SMS (a), HC (b) i Ca-HC (c).
Figure 1 SEM micrograph of samples SMS (a) HC (b) and Ca-HC (c).

Adsorpcija teških metala iz vodenih rastvora

Rezultati prikazani u Tabeli 1. pokazuju da Ca-HC ima veći afinitet ka uklanjanju jona Pb^{2+} iz vodenih rastvora od Ca-HC. Povećanje adsorpcionog kapaciteta može biti direktno povezano sa hemijskom modifikacijom hidročađi, kao i obiljem pora na površini ispitivanog materijala. Značaj hemijske modifikacije hidročađi je potvrđen i određivanjem koncentracije jona Ca^{2+} pre i nakon adsorpcije jona Pb^{2+} . Odnosno, koncentracija Ca^{2+} za HC je iznosila pre adsorpcije jona Pb^{2+} $0,7 \text{ mg L}^{-1}$, dok je nakon adsorpcije njegova koncentracija u vodenom rastvoru bila $2,8 \text{ mg L}^{-1}$. Sa druge strane, kod Ca-HC je uočena značajno veća koncentracije Ca^{2+} nakon adsorpcije od $16,5 \text{ mg L}^{-1}$, dok je pre adsorpcije ta vrednos bila $3,2 \text{ mg L}^{-1}$. Ovi rezultati pokazuju da je tokom adsorpcije došlo do jonske izmene, odnosno da se joni Ca^{2+} oslobađaju iz sorbenta i na njihovo mesto vezuju Pb^{2+} . Intezivnija jonska izmena se odigrala u uzorku Ca-HC, što je potvrđeno većom vrednošću adsorpcionog kapaciteta. Pored toga, uočava se (Tabela 1.) da sa porastom početne koncentracije jona Pb^{2+} raste adsorpcioni kapacitet ispitivanih materijala.

Tabela 1. Adsorpcioni kapaciteti HC i Ca-HC.
Table 1. Adsorption capacity of HC and Ca-HC.

Uzorak	C ₀ (Pb ²⁺) (mg L ⁻¹)	C _e (Pb ²⁺) (mg L ⁻¹)	Q (mg g ⁻¹)
HC	100,0	10,0	90,0
	200,0	200,0	110,0
Ca-HC	100,0	3,00	97,00
	200,0	50,00	150,0

ZAKLJUČCI

Na osnovu preliminarnih istraživanja, SEM analiza je pokazala da je HTC proces značajno promenio strukturu iskorišćenog supstrata gljiva. Uočeno je da se na površini hidročađi formirao veliki broj pora, koje su značajno olakšale unutrašnju difuziju jona Pb²⁺ iz ispitivanih vodenih rastvora. Takođe je pokazano da je modifikacija pomoću CaCl₂ doprinela povećanju adsorpcionog kapaciteta. Došlo je do intezivnije izmene jona Ca²⁺ sa površine Ca-HC sorbenta sa jonima Pb²⁺ iz rastvora u odnosu na HC. Može se zaključiti da je hemijski aktivirana hidročađ, novi potencijalni ekološki prihvatljiv sorbent za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda.

ZAHVALNICA

Istraživanja su finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj ugovora 451-03-68/2020-14/200017).

LITERATURA

- Cheng, Z., Zhang, L., Guoa, X., Jiang, X., Li, T. (2015). Adsorption behavior of direct red 80 and Congo red onto activated carbon/surfactant: process optimization, kinetics and equilibrium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1126–1143.
- Danso-Boateng, E., Holdich, R.G., Shama, G., Wheatley, A.D., Sohail, M., Martin, S.J. (2013). Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonisation for hydrochar production. *Applied Energy*, 111, 351–357.
- Denga J., Lia X., Weia X., Liua Y., Lianga J., Songa B., Shaoa Y., Huang W. (2020). Hybrid silicate-hydrochar composite for highly efficient removal of heavy metal and antibiotics: Coadsorption and mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 387, 124097.
- Elaigwu, S.E., Rocher, V., Kyriakou, G., Greenway, G.M. (2014). Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of Prosopis africana shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3467-3473.
- Funke, A., Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproduction Biorefinery*, 4, 160–177.
- Guyo, G., Mhonyera, J., Moyo, M. (2015). Pb (II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover-A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 192-200.
- Mohan, D., Singh, P., Sarswat, A., Steele, P.H., Pittman Jr., C.U. (2015). Lead sorptive removal using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis energy cane biochars. *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 238-250.
- Petrović, J., Stojanović, M., Milojković, J., Petrović, M., Šoštarić, T., Laušević, M., Mihajlović, M. (2016). Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 182, 292-300.

- Sevilla M., Maciá-Agulló J. A., Fuertes A. B. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass Bioenergy*, 35, 3152-3159.
- Tondl, G., Hammere, C., Pfeifer, C., Pum, D. (2020). Reaction and Diffusion Kinetics during Hydrothermal Carbonization by Means of SEM–EDX Analysis. *ACS Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(5), 1829–1835.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., Gao, B. (2013). Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 358–368.

REMOVAL OF Pb²⁺ IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY MODIFIED HYDROCHAR OF THE SPENT MUSHROOM SUBSTRATE

Marija Kojić¹, Slavica Porobić¹, Đurica Katnić¹, Biljana Sikirić², Antonije Onjia³, Milena Marinović-Cincović^{1*}

¹University of Belgrade, Institute of Nuclear Sciences “Vinča”, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11 001 Belgrade, Serbia, milena@vin.bg.ac.rs

²Institute of Soil Science, Teodora Drajzera 7, Belgrade, Serbia

³University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia

ABSTRACT

In this study, the chemical activation hydrochar of the spent mushroom substrate was used to examine its potential for application as a sorbent in order to remove Pb²⁺ from aqueous solutions. The hydrochar was prepared in a hydrothermal reactor at a temperature of 200 °C for a reaction time of 1 h. It was then chemically modified with 20 % CaCl₂. Structural analysis of spent mushroom substrate and modified hydrochar was performed by SEM analysis. Based on this analysis, an increase in the porosity of the material was observed after hydrothermal carbonization. Also, the increase in the adsorption capacity of the modified hydrochar in relation to the spent mushroom substrate can be explained by the formation of pores on the surface of the carbon material. Respectively, based on the obtained results, it was noticed that during the adsorption process, Ca²⁺ ions are released into the filtrate, while Pb²⁺ ions occupy the binding sites. Preliminary results have shown that the process of hydrothermal carbonization can synthesize a new, eco-friendly material, which can be used as a sorbent of heavy metals for wastewater treatment.

Keywords: spent mushroom substrate; hydrochar; chemical modification; removal of Pb²⁺.